

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-151910

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl. C08J 5/18
B29C 41/28
C08K 3/36
C08K 9/06
C08L 77/10
G11B 5/733
// B29L 7:00

(21)Application number : 11-335805

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 26.11.1999

(72)Inventor : KITA KOHEI
IWAMURA KENICHIRO

(54) ARAMIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-resistant base film capable of providing a magnetic recording medium that is able to keep good electromagnetic conversion characteristics over a long time and is excellent in durability and also a method for making the film.

SOLUTION: The aramide film contains particles having an average primary particle size of 20 nm to 100 nm wherein when the number of projections having a height of from 10 nm to 20 nm is taken as N1, the number of projections having a height exceeding 20 nm but not larger than 50 nm is taken as N2 and the number of projections exceeding 50 nm is taken as N3, at least, on one surface of the film, $3 \times 10^6 \text{ projections/mm}^2 \geq N1 \geq 5 \times 10^5 \text{ projections/mm}^2$, $(N1/15) \geq N2$, and $1 \times 10^4 \text{ projections/mm}^2 \geq N3$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-151910

(P2001-151910A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ* (参考)
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G 4 F 0 7 1
B 2 9 C 41/28		B 2 9 C 41/28	4 F 2 0 5
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	4 J 0 0 2
9/06		9/06	5 D 0 0 6
C 0 8 L 77/10		C 0 8 L 77/10	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-335805	(71) 出願人	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成11年11月26日 (1999. 11. 26)	(72) 発明者	北 孝平 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成 工業株式会社内
		(72) 発明者	岩村 賢一郎 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成 工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アラミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】 良好な電磁変換特性を長期にわたって維持できる耐久性に優れた磁気記録媒体を提供できる耐熱性ベースフィルムおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 平均一次粒子径が20nm～100nmの粒子を含有するアラミドフィルムであって、該フィルムの少なくとも一面において、1mm²当たりの、高さが10nm以上20nm以下の突起の個数をN₁、20nmを超えて50nm以下の突起の個数をN₂、50nmを超える突起の個数をN₃としたとき、 $3 \times 10^6 \text{個/mm}^2 \geq N_1 \geq 5 \times 10^5 \text{個/mm}^2$ 、 $(N_1/15) \geq N_2$ 、 $1 \times 10^4 \text{個/mm}^2 \geq N_3$ であるアラミドフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均一次粒子径が20nm～100nmの粒子を含有するアラミドフィルムであって、該フィルムの少なくとも一面において、1mm²当たりの、高さが10nm以上20nm以下の突起の個数をN₁、20nmを超えて50nm以下の突起の個数をN₂、50nmを超える突起の個数をN₃としたとき、

$$3 \times 10^6 \text{個/mm}^2 \geq N_1 \geq 5 \times 10^5 \text{個/mm}^2$$

$$(N_1/15) \geq N_2$$

$$1 \times 10^4 \text{個/mm}^2 \geq N_3$$

であることを特徴とするアラミドフィルム。

【請求項2】 平均一次粒子径が20nm～100nmの粒子の、アラミドフィルム中における単分散率が20～100%であることを特徴とする請求項1記載のアラミドフィルム。

【請求項3】 平均一次粒子径が20nm～100nmの粒子の、アラミドフィルム中における単一粒子指数が0.6以上0.9以下であることを特徴とする請求項1又は2記載のアラミドフィルム。

【請求項4】 平均一次粒子径が20nm～100nmの粒子が表面処理された無機粒子であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のアラミドフィルム。

【請求項5】 溶剤にアラミドを溶解後、エンドレスベルトにキャストするアラミドフィルムの製造方法において、酸存在下でシランカップリング剤と反応することにより表面処理された無機粒子の水分散溶液を溶剤に添加し、その後に該溶剤にアラミドを添加、溶解することを特徴とするアラミドフィルムの製造方法。

【請求項6】 溶剤にアラミドを溶解後、エンドレスベルトにキャストするアラミドフィルムの製造方法において、加熱下でシランカップリング剤と反応することにより表面処理された無機粒子の水分散溶液を溶剤に添加し、その後に該溶剤にアラミドを添加、溶解することを特徴とするアラミドフィルムの製造方法。

【請求項7】 請求項5又は6記載のアラミドフィルムの製造方法で得られ、0.01～1重量%の無機粒子を含有するアラミドフィルム。

【請求項8】 請求項1、2、3、4又は7記載のアラミドフィルム上に金属磁性体層を形成した磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁気記録媒体及びそのベースフィルムとして用いられるアラミドフィルムに関するものであり、更に詳しくは電磁変換特性と耐久性を兼ね備した磁気記録媒体及びベースフィルムとして用いられるアラミドフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ハイビジョン等の映像信号の高密度化やデジタル化、データバックアップ用途での情報量

の増大等、磁気テープの高記録容量化、高密度記録化への要請はますます高いものがある。磁気テープの高記録容量化のためには、磁気特性の向上、カセット当たりのテープ長さ増大等の改良が進められているが、後者については、ベースフィルムの厚みを薄くできる利点から、高強度、高弾性率のアラミドフィルムの採用が進んでいる。また、磁性層の改良では、磁気特性に優れること、磁性層を薄くできること等の利点から、Co、Ni、Cr、Fe等の金属やこれらの合金を、真空蒸着法や、スパッタリング法、イオンプレーティング法等のベーパーデポジット法でフィルム上に薄膜として形成した、金属薄膜タイプの磁気テープが注目されている。

【0003】 また、磁気記録システムの進歩及び社会的要求により、磁気記録媒体の高密度化、高性能化が急速に進み、磁気記録媒体用ベースフィルムとして、良好な電磁変換特性を確保するための表面平滑性と高張力下に長期間断続的に使用されても特性が維持される耐久性を兼ね備していることに対する要求が高まっている。この良好な電磁変換特性を確保するという要求に対しては、磁気記録媒体用ベースフィルムの表面平滑性が重要であるが、あまりに平滑すぎると磁気ヘッドとの摩擦により走行不良となったり磁性層が損傷を受けるために適度に荒れていることが必要である。特にメタル蒸着型磁気記録媒体としてはアラミドフィルム等のベースフィルム上に0.2～0.3μm程度の極めて薄い磁性層を積層するため、ベースフィルム上の凹凸はそのまま製品フィルムの表面として反映されるため、ベースフィルムの表面性を制御することは極めて重要になっている。

【0004】 表面性を制御している磁気記録媒体用ベースフィルムとして、例えば特開平8-147671号公報、特開平8-281818号公報、及び特開平11-152352号公報には、微粒子をフィルム中に含有させることが記載されているが、該フィルムの表面に形成される突起についての記載はない。特開平10-72531号公報には、表面処理された粒子を用い、フィルムの表面に形成された総突起数に対して高さ5nm～40nmの突起数が90%以上、且つ単一粒子指数が0.25以上のフィルムが記載されているが、本発明の必須要件である10～20nmの極く限られた高さの突起数についての記載はない。

【0005】 特開平10-265589号公報には、微粒子をフィルム中に含有することによるフィルム表面上の突起数が規定され、更に突起高さが20nm以上の突起についても記載されているが、10～20nmという極く限られた高さ範囲の突起についての記載はない。特開平9-169859号公報にはフィルム上の突起高さ、突起個数が規定されているが、50nm以上の高さの突起については記載されているが、50nm以下の高さの突起についての記載はない。

【0006】 国際特許WO96/06128には10n

m以上、50nm以下の突起が $10^2 \sim 10^7$ 個/mm²であることが記載されているが本発明の必須事項である10～20nmの極く限られた高さの突起数についての記載はない。国際特許WO97/39876には20nm以上、50nm未満の突起個数が $10^3 \sim 10^6$ 個/mm²で、高さ50nm～100nmの突起個数が $0 \sim 3 \times 10^4$ 個/mm²であることは記載されているが、10～20nmの高さの突起についての記載はない。上記したようにアラミドフィルムに含有される粒子は基本的に凝集しており、一般に二次粒子の粒径をそろえることによってフィルム表面の突起高さを制御しているが、表面制御が不十分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、良好な電磁変換特性を長期にわたって維持できる耐久性に優れた磁気記録媒体を提供できる耐熱性ベースフィルムおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、酸性下もしくは加熱下にシランカップリング剤で表面処理した粒子を用いてアラミドフィルムを製造することで、フィルム表面の突起を単一粒子指数が0.6以上という高い割合の一次粒子で形成することが可能になると共に、突起の高さを極狭い範囲内に入るようコントロールすることができるを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、(1) 平均一次粒子径が20nm～100nmの粒子を含有するアラミドフィルムであって、該フィルムの少なくとも一面において、1mm²当たりの、高さが10nm以上20nm以下の突起の個数をN₁、20nmを超えて50nm以下の突起の個数をN₂、50nmを超える突起の個数をN₃としたとき、

$$3 \times 10^6 \text{ 個/mm}^2 \geq N_1 \geq 5 \times 10^5 \text{ 個/mm}^2$$

$$(N_1 / 15) \geq N_2$$

$$1 \times 10^4 \text{ 個/mm}^2 \geq N_3$$

であることを特徴とするアラミドフィルム、(2) 平均一次粒子径が20nm～100nmの粒子の、アラミドフィルム中における単分散率が20～100%であることを特徴とする上記1のアラミドフィルム、(3) 平均一次粒子径が20nm～100nmの粒子の、アラミドフィルム中における単一粒子指数が0.6以上0.9以下であることを特徴とする上記1又は2のアラミドフィルム、(4) 平均一次粒子径が20nm～100nmの粒子が表面処理された無機粒子であることを特徴とする上記1、2又は3のアラミドフィルム、(5) 溶剤にアラミドを溶解後、エンドレスベルトにキャストするアラミドフィルムの製造方法において、酸存在下でシランカップリング剤と反応することにより表面処理された無機粒子の水分散溶液を溶剤に添加し、その後該溶剤にアラミドを添加、溶解することを特徴とするアラ

ミドフィルムの製造方法、(6) 溶剤にアラミドを溶解後、エンドレスベルトにキャストするアラミドフィルムの製造方法において、加熱下でシランカップリング剤と反応することにより表面処理された無機粒子の水分散溶液を溶剤に添加し、その後該溶剤にアラミドを添加、溶解することを特徴とするアラミドフィルムの製造方法、(7) 上記5又は6のアラミドフィルムの製造方法で得られ、0.01～1重量%の無機粒子を含有するアラミドフィルム、(8) 上記1、2、3、4又は7のアラミドフィルム上に金属磁性体層を形成した磁気記録媒体、である。

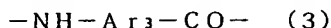
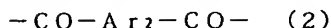
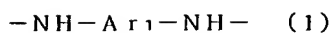
【0010】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、少なくともその片面において、フィルム表面の、高さ10nm以上20nm以下の突起個数(N₁)が 3×10^6 個/mm²以下 5×10^5 個/mm²以上であることが必要であり、好ましくは 2.5×10^6 個/mm²以下 8×10^5 個/mm²以上、より好ましくは 2.0×10^6 個/mm²以下 1×10^6 個/mm²以上である。

【0011】また、20nmを超えて50nm以下の突起の個数(N₂)は高さ10nm以上20nm以下の突起個数(N₁)の1/15以下であることが必要であり、好ましくは1/18以下、より好ましくは1/20以下である。高さ50nmを超える突起個数(N₃)は 1×10^4 個/mm²以下であることが必要であり、好ましくは 8×10^3 個/mm²以下、より好ましくは 5×10^3 個/mm²以下である。ここで10nm以上20nm以下の突起は、特にメタル蒸着型磁気記録媒体として用いた時に出力特性を高いレベルにするために必要であり、その個数(N₁)は 5×10^5 個/mm²より少なくとも、また 3×10^6 個/mm²より多くとも摩擦係数が大きくなり望ましくない。

【0012】50nmを超える突起個数(N₃)が 1×10^4 個/mm²を越えると、メタル蒸着型磁気記録媒体として用いた場合に経時的にこの高い突起が磁気ヘッドとの摩擦により研磨され、突起高さが変化し、摩擦係数の変化が生じるため、これを越えてはならない。20～50nmの突起についても50nmを超える突起と同様に極めて少ないことが重要で、その個数(N₂)は10～20nmの突起の数の1/15以下であることが必要である。このように50nmを超える突起が 1×10^4 個/mm²以下で、且つ20nmを超えて50nm以下の突起の個数(N₂)がN₁の1/15以下である場合には、摩擦係数は単位面積当たりのN₁の個数で支配されるため特に重要である。

【0013】上記の各突起高さにおいて、記載した突起個数を達成することによって初めて出力特性と走行安定性が両立される。本発明のアラミドフィルムに用いられるアラミドとしては、次の構成単位からなる群より選択された単位より実質的に構成される。

5

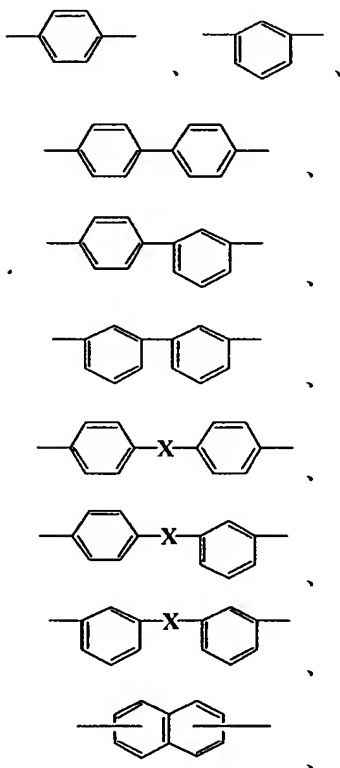


ここで Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は各々少なくとも1個の芳香環を含む2価の基であり、構成単位(1)と(2)がポリマー中に存在する場合には、両者は実質的に等モルである。

【0014】本発明において、良好な機械的性能及び寸法安定性を確保するために、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 は各々パラ配向型の基である。ここでパラ配向型とは、芳香環における主鎖の結合方向がパラ位に位置しているか、または2つ以上の芳香環からなる残基において両端の主鎖の結合方向が同軸又は平行であることを意味する。このような2価の芳香族基の代表例としては下記化1に記載の芳香族基が挙げられる。

【0015】

【化1】



【0016】〔式中、Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 等である。〕また、芳香環の環上の水素の一部が、ハロゲン基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基等で置換されているものも含む。特に全ての芳香環の80モル%以上がパラに結合されているアラミドが望ましい。 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 はいずれも2種以上であっても良く、また相互に同じであっても異なっても良い。本発明に用いられるポリマーは、これまでに知られていた方法により、各々の単位に対応するジアミン、ジカルボン酸、アミノカルボン酸より製造するこ

6

とができる。具体的にはカルボン酸基をまず酸ハライド、酸イミダゾリド、エステル等に誘導した後アミノ基と反応させる方法が用いられ、重合の形式もいわゆる低温溶液重合法、界面重合法、熔融重合法、固相重合法などを用いることができる。

【0017】本発明に用いる芳香族ポリアミドには上記した以外の基が約10モル%以下共重合されたり、他のポリマーがブレンドされたりしていても良い。本発明に用いられる芳香族ポリアミドとして最も代表的なものはPPTAである。本発明に用いる芳香族ポリアミドの重合度は、あまりに低いと本発明の目的とする機械的性質の良好なフィルムが得られなくなるため、通常1.5以上の対数粘度(η_{inh}) (濃硫酸100mlにポリマー0.2gを溶解して30℃で測定した値を与える重合度のもの)が選ばれる。

【0018】また、本発明のアラミドフィルムには、フィルムの物性を損ねたり、本発明の主旨に反しない範囲で、酸化防止剤、除光沢剤、紫外線安定化剤、帯電防止剤等の添加剤や他のポリマーが含まれていてもよい。本発明のアラミドフィルムの弾性率は10~25GPaであることが望ましい。弾性率が10GPa未満のフィルムは、もはや高剛性フィルムの範疇ではなくなり、薄膜の高密度記録媒体を作ることができなくなる。一方、弾性率が25GPaを越えるアラミドフィルムは、裂けやすく、かつ脆くなりもはやフィルムとしての有用性が少なくなってしまう。高い弾性率のフィルムは、分子構造的にパラ配向成分を多くすること、製造時に相対的に高い延伸倍率を適用して、分子鎖を高配向化することで実現できる。

【0019】本発明のアラミドフィルムの好ましい膜厚は0.5~50 μm 、より好ましくは1~20 μm 、さらに好ましくは2~10 μm である。本発明においてフィルムの平均厚みに対する厚みバラツキは1~8%であることが好ましく、より好ましくは、この比は1~5%である。この比が8%を超えると、ロール状に巻き上げたフィルムの巻き姿が悪くなり、ロールからの解除そのものや解除後のフィルムの加工性が悪くなり、さらにはフィルムの見かけの摩擦係数が大きくなって走行性が悪くなる。

【0020】本発明は、好ましくは、吸湿膨張係数が100ppm/%RH以下のフィルムに適用される。吸湿膨張係数が100ppm/%RHを超えるフィルムは、湿度寸法安定性が実用に耐えがたいレベルになるからであり、より好ましくは、50ppm/%RH以下のフィルムに適用される。本発明は、フィルムの物性がフィルム面内の全方向に一定のいわゆるバランスタイプには勿論のこと、長さ方向または幅方向に強化されたテンシライズタイプにも適用することができる。

【0021】本発明のフィルムは、また、好ましくは、5~100%の伸度を持っている。5%未満の伸度のフ

ィルムは脆いことがおもうようにして見られるからである。一方、伸度は一般に大きい方が望ましいが、実際的には100%程度が上限になる。伸度は、ポリマーの種類、重合度や延伸配向度、結晶化度等の調整によって達成できる本発明のフィルムは0.01~1重量%、好ましくは0.03~0.5重量%の無機粒子を含有している。この粒子は、フィルム同士の滑り性を良くしたり、ブロッキング現象を防止するために含有させるものであるが、含有量が1重量%を超えるとフィルム表面の滑り性はよいもののフィルムの表面突起が多くなって平滑性が失われる。0.01重量%未満では突起の形成は不十分で磁気フィルムとして用いたときにフィルムの走行性が不良となりやすい。

【0022】本発明において無機粒子は通常、単粒子の平均径として20~100nm、より好ましくは25~80nm、更に好ましくは30~50nmの範囲のものが用いられる。粒子はフィルムの厚さ方向に均一に含有されているか、または、不均一であっても少なくとも一方の面とその近傍に含有されていれば良い。本発明者らは、本発明の製造方法によれば、フィルム中でより高度の分散が行われ、実質的に凝集体を含まない場合には、添加している粒子径以上の高さの突起は形成されず、粒径の1/2~1/5程度の高さの突起のみがフィルム表面に形成されることを見いだした。従って20~100nmの粒子の使用によって10~20nmの高さの突起を選択的に作成することが可能となる。

【0023】本発明において、粒子が20~100%の単分散率でフィルム中に存在することが、高密度記録の磁気記録媒体のベースフィルムとして用いたときに好ましい。より好ましくは30~100%、特に好ましくは40~100%の単分散率でフィルム中に存在することである。なぜなら、単分散率が大きいと、フィルムに含有させる粒子径、粒子濃度を変化させることで、フィルムの滑り性を自由にコントロールすることが可能となるからである。

【0024】本発明において、粒子が0.6~0.9の単一粒子指数でフィルム中に存在することが、高密度記録媒体のベースフィルムとして用いたときに好ましい。より好ましくは0.65~0.9、特に好ましくは0.7~0.9の単一粒子指数でフィルム中に存在することである。なぜなら、単一粒子指数が大きいと、フィルム上に存在する突起はフィルム中に単一に存在する粒子により形成される確率が高くなり、この結果、突起の高さをある一定範囲にコントロールすることが可能となるからである。

【0025】本発明において高度の分散性は上記したように単一粒子指数、単分散率の2つの指標によって表現される。それぞれの計算法は別途記載するが、単一粒子指数はフィルム中に存在する粒子（二次粒子）中での単一粒子の存在確率を表すもので、すなわちフィルム表面

での突起の状態を表しやすいものである。また、単分散率はフィルム中に存在する一つ一つの一次粒子中での単一に存在する粒子の存在確率を表すものであり、すなわち全粒子数に対する単一に存在する粒子の割合を表し、分散化技術のレベルを表すものである。分かりやすくするために具体的に例を挙げると、フィルム内をSEM等で観察した際に1個、10個、20個という一次粒子から形成される凝集体二次粒子が1つつ、二次粒子数で合計3個存在した場合にこの計算法を適用すると、単一粒子指数は $1/3=0.33$ となる。

【0026】一方、単分散率を計算すると、単分散率= $1/(1+10+20) \times 100=3.2\%$ と算出される。単一粒子指数で判断するとおおよそ表面に存在する突起3個のうち1個がフィルム中で単一に分散する突起により形成されたことが分かり、しかし単分散率からはおおよそ粒子100個に3個程度しかフィルム中で単一の粒子として存在せず、期待通りの高度な分散がフィルム中で達成されていないことが分かる。

【0027】フィルム表面に突起を形成するために含有する粒子としては、例えばSiO₂、TiO₂、ZnO、Al₂O₃、CaSO₄、BaSO₄、CaCO₃、カーボンブラック、ゼオライトなどの無機化合物を使用することができ、これらのうちの1種又は2種以上を選択して用いる。中でも特にSiO₂は容易にその表面を処理することが可能であることから好ましい。また本発明の主旨を外さない範囲で例えばテフロンやポリスルホン、架橋ポリスチレン等の有機粒子を添加共存することも可能である。

【0028】これらの無機粒子は一般にその表面はマイナスの電荷を帯びている。また、表面に存在する水酸基等の置換基は活性である。これらの無機粒子をアラミド重合後、フィルムを成膜する際に混ぜ込む方法や、アラミドを重合させる際に共存させることによりまぜこむ方法をとることができるが、pH、温度等の環境の変化によって凝集し、所望の濃度で本来の粒子一つ一つをフィルム中に含有させることはできなかった。ところが驚くべきことに酸の存在下、あるいは加熱下で表面処理された無機粒子を硫酸やその他の有機溶剤に分散し、この分散液を用いるとフィルム化した後にもなお、高度の分散が達成されることが分かった。しかもこのような高度に分散した微粒子を含むフィルムを用いてメタル蒸着型磁気記録媒体を作った場合にはドロップアウトやノイズ等の欠点が無いばかりか高い出力特性と経時的走行安定性をも併せ持つことができる。

【0029】以下、本発明で使用する最も好ましい無機粒子であるSiO₂について説明する。SiO₂は一般に市販されているものを使用することができ、例えば触媒化成工業社製のコロイダルシリカであるSI-80P、SI-45P、SI-50や日産化学工業社製のST-XL、ST-YL、ST-ZL、ST-20L、ST-

50、ST-OIL等を使用することができる。コロイダルシリカは水中で合成され、水中で均一に分散しているものを使用することが望ましい。

【0030】また、コロイダルシリカ表面を表面処理、すなわち粒子表面と化学的に反応する表面処理剤としては一般に市販されているシランカップリング剤を使用することができ、例えばトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジメチルビニルジメトキシシラン、ジメチルビニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、エチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、2-フェニルエチルトリエトキシシラン、2-フェニルエチルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。

【0031】一般にSiO₂の表面には100平方オングストローム当たり2~8個の水酸基が存在すると言われている。また、シランカップリング剤は1分子で13平方オングストロームの被覆が可能と言われている。本発明において粒子の表面処理とは無機粒子表面の活性な置換基をシランカップリング剤で置換することを指し、例えば、コロイダルシリカの場合は該表面に存在する水酸基をシランカップリング剤で置換することを指す。該置換を行なう場合、好ましくは表面に存在する水酸基の100%をカップリングする事によってフィルム中でより高い単分散率を得ることができるが、実質的に問題の無い分散性は20%程度の置換でも十分に効果を得ることが可能である。シランカップリング剤の添加量は処理を行うコロイダルシリカ表面積に対してカップリング剤の被覆可能面積が100%以上になるように添加することが好ましいが、使用するコロイダルシリカによって表面に存在する水酸基の量が変化するため、これ以下の値

でも効果を得ることは可能である。また、100%以上に過剰に添加してももちろん何等問題はない。

【0032】上記したシランカップリング剤はその構造中にアルコキシル基を有する。使用に当たってはシランカップリング剤を水で溶解し、加水分解反応を生じさせアルコキシル基を水酸基とした後にコロイダルシリカ水と混合することによって好ましくシリカ表面を処理することができるが、コロイダルシリカ存在下で加水分解を生じさせることも可能である。加水分解速度はカップリング剤を溶解した溶剤、カップリング剤の濃度に依存するが、一般に水中で非常に早く、1時間もあれば十分に進行する。この加水分解速度はNMR法により容易に定量される。

【0033】また、シランカップリング剤を加水分解する溶剤は水で十分であるが、カップリング剤が水に対して溶解しにくい場合には予めアルコール等の有機溶剤に溶解した後に水と混合することによってできる。シリカ表面とカップリング剤の水酸基との反応はコロイダルシリカとシランカップリング剤をただ混合するだけでは十分な効果が得にくく、コロイダルシリカとシランカップリング剤をただ混合することによって表面改質を行なった粒子をアラミドフィルムの製造に用いることによって

は粒子の凝集状態に変化は生じなかった。

【0034】本発明者らは、フィルム中で高度な分散を達成するためにはコロイダルシリカ表面とシランカップリング剤を化学的に反応させることが必要があることを見出した。例えばコロイダルシリカが水に分散している場合には、0.1~5重量%、好ましくは0.5~3重量%、更に好ましくは1~2%の濃度で別に加水分解を行なったシランカップリング剤含有水を混合し、水の還流温度である100℃程度の温度で任意の時間10分~2日間、好ましくは30分~1日、更に好ましくは1時間~6時間還流させるか、または硫酸や酢酸、塩酸、炭酸、シュウ酸等の酸を添加共存することによって化学結合を好ましく形成することができる。加熱あるいは酸の添加はコロイダルシリカ表面の水酸基とシランカップリング剤の水酸基の脱水反応を著しく促進するもので、このようにして得られた表面処理を施した粒子を用いて得られるアラミドフィルムは飛躍的に単分散率、単一粒子

指数が向上される。

【0035】酸を使用する場合においては、過剰の酸を添加すると、粒子の表面状態が変化し凝集する。また、濃度の高い酸を用いると凝集することがあり、2N以下の濃度の希酸を用いることが望ましい。酸を添加する量はシランカップリング剤に対して等モル~10倍モル、好ましくは2倍モル~10倍モル程度の添加で、pHで2~9の領域、好ましくはpHで3~6の領域で水中、あるいは有機溶剤共存下の水中で処理を行う。処理時間は添加する酸の量により変化するが、1時間以上の反応で十分である。硫酸中、及びポリマー溶液中で好ましく

分散が達成される粒子は、当然水中でも半永久的に分散状態が維持されるので、この反応時間の上限は特にな

い。
【0036】コロイダルシリカ表面へのシランカップリング剤の反応率はコロイダルシリカ、シランカップリング剤の両者と何等反応を生じえない内部標準物質の存在下で、コロイダルシリカ含有、あるいは不含のカップリング水について¹H-NMRを測定し、カップリング剤の消失量から容易に定量ができる。本発明において粒子の添加方法は、フィルム中で高度に粒子を分散するために、重合後に精製、乾燥したポリマー粉末をこれを溶解可能な溶剤、例えば硫酸やその他の有機溶剤に再溶解する工程において、ポリマーを溶解する溶剤に、あらかじめ表面処理した粒子を分散しておくことが望ましい。重合時にあらかじめ粒子を存在させておく方法を取ることも可能であるが、その場合には重合中の粘度変化や重合後における中和剤等の添加、また乾燥により粒子が凝集するために好ましい方法とは言えない。

【0037】本発明において、最終的にフィルム中で高い単分散率を実現するためには表面処理前のコロイダルシリカが水中で高度に分散していることは、非常に重要であり、音波法等の有効な分散法を表面処理前後に施すこと、粒子の凝集促進効果を有する多価イオンを溶剤から除去すること、粒子の凝集物を好ましく濾過することを適宜組み合わせることが好ましい。本発明において使用する粒子は粒径の異なる二種以上の粒子を混合して用い、突起も高さについて高低の二種類を形成することは容易であるが、その場合には磁気テープとして用いた場合に、ヘッドとの摩擦によって高い突起が削れ易いため摩擦係数が経時的に変化し、好ましくない。粒径のそろった一種の粒子を用いることが望ましい。また、粒子形状としては均一な突起を形成させるために球状粒子を用いることが望ましい。フィルム中の無機粒子の含有量はフィルムを酸素雰囲気下で灰化し、残渣についてアルカリ性溶液に溶解しICPにより定量する方法を挙げることができる。

【0038】本発明のフィルムを製造する方法としては、基本的に用いるポリマーに適した製造法が採用されるが、本発明の特徴である特定の動的粘弾性特性、及び表面処理した粒子の高い単分散率を実現させるに必要な部分に工夫が必要である。本発明に用いるアラミドについて、有機溶剤可溶のものでは、直接溶剤中で重合するか、一旦ポリマーを単離した後再溶解するなどして溶液とし、ついで乾式法または湿式法にて製膜する。また、PPTA等の有機溶剤に難溶のものについては、濃硫酸などに溶解して溶液とし、ついで乾式法または湿式法にて成膜する。

【0039】ポリマー溶液はキャストに先立って可能なかぎり不溶性のゴミ、異物等の微細粒子を濾過によって取り除いておく必要がある。このとき用いるフィルター

は3 μ mの大きさの粒子を80%以上除去できるフィルターが望ましい。高精度の濾過を行うことにより、異物等の除去を行い、意図しない粗大突起の生成の防止の面で効果的である。フィルターを多段で用いるのも有用な実施形態の一つである。また、溶解中に発生または巻き込まれる空気等の気体を取り除いておくことが好ましい。混入された微細な気泡は、フィルム表面の凹凸になるため、できるだけ除く必要がある。

【0040】乾式法では、溶液はダイから押し出し、金属ドラムやエンドレスベルトなどの支持体上にキャストし、キャストされた溶液が自己支持性のあるフィルムを形成するまで乾燥を進める。その後フィルムは支持面から剥離され、必要に応じて浴中に導入する。この浴は一般に水系媒体からなるものであり、水の他に有機溶媒や無機塩等を含有していても良い。該浴中でフィルム中の残存溶媒や無機塩を除去する。

【0041】一方、湿式法では、溶液はダイから直接凝固液中に押し出すか、乾式と同様に金属ドラムまたはエンドレスベルト上にキャストした後、必要ならば溶剤の除去を一部行つた後、凝固液中に導き、凝固させる。ポリマー溶液の凝固液として使用できるものは、使用した溶剤に応じて、例えば、水、有機溶剤の水溶液、約75%以下の硫酸、約20重量%以下の水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水、約10重量%以下の硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム水溶液等である。ポリマー溶液が光学異方性である場合には、ポリマー溶液を凝固させる前に光学等方性溶液に添加させる必要がある。光学異方性を有したまま凝固させると、得られるフィルムは一方向に裂けやすく、フィルムとして用いることができない。光学等方性への転化は、支持面上に流延後、転化させる方法が好ましく用いられる。ポリマーがPPTAの場合、例えば特公平3-52775号公報、特公平2-57816号公報、特公平4-6738号公報、特開昭63-99241号公報等に記載されている方法を用いることができる。

【0042】乾燥、熱処理は一般的に100~600℃の加熱条件下で行われる。これらのうち、乾燥と熱処理とをわけて行なうのが好ましく用いられる。フィルムを乾燥させる場合、急激に加熱するとフィルム内にボイドが発生し、表面平滑性が失われ、また、破断伸度も低下する傾向があるため、100~300℃、特に150~250℃の加熱条件下行なうのが好ましい。フィルムの熱処理は必要に応じて行えばよく、熱処理によってフィルムの弾性率、熱寸法安定性を向上させることができる。

【0043】しかしながら、熱処理温度が高すぎるとポリマーの劣化が生じ表面平滑性が失われ、また、フィルムの機械物性の低下も生じる。これらのことからフィルムの熱処理を行なう場合、300~500℃が好ましく用いられる。熱処理の時間としては0.5秒~10分が

好ましく用いられる。熱処理時間が短すぎると処理効果を十分得ることができず、また、長すぎるとポリマーの劣化が生じ、表面平滑性が失われ、また、フィルムの機械物性の低下も生じる。熱処理方法としては接触式、非接触式いずれを用いても良く、例えば温度コントロールしたロールに接触させる方法、赤外線加熱、板状ヒーター間で非接触で加熱する方法等がある。

【0044】本発明のフィルムの製造に用いられる成膜設備は、耐食性の金属材料、高分子材料等で作られる。また、本発明のフィルムは単層フィルムで好ましく用いられるが、もちろん積層フィルムとして最外層が本発明で好ましく規定する表面性を有するフィルムとして用いることもできる。次に、本発明のアラミドフィルムを用いたメタル蒸着型磁気記録テープの製造方法について説明する。

【0045】メタル蒸着型磁気テープ用のベースフィルムとして用いる場合には、フィルムの片面に磁性層を形成する。磁性層形成法としては、酸化鉄、酸化クロム、バリウムフェライト、金属鉄、鉄-コバルト合金等の強磁性粉を、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の気相析出法により金属薄膜として積層する方法等がある。磁性層を形成した後、磁性層を形成した裏面にテープの走行性を向上させる等の目的で、公知の組成のバックコート層を公知の方法で形成することも好ましい。このようにして磁性層が形成されたフィルムを所定の幅にスリットして、必要であればカセットに収納して、磁気テープとして使用する。また、本発明のフィルムは、昇華型ビデオプリンターのインクリボンのベースフィルム、電気絶縁基板、電線被覆材、音響用振動板等にも使用できる。

【0046】

【発明の実施の形態】＜特性値の測定法＞

(1) フィルムの厚み、厚みバラツキの測定法

フィルムの厚みは、デジタル電子マイクロメータ（アンリツ（株）製 K351C型）により直径2mmの測定子を用いてフィルムの全幅及びそれと同じ長さのサンプルにつきそれぞれ5等分した線分に沿ってそれぞれの方向に厚みを測定し、フィルムの平均厚みは全測定値の平均値で、厚みバラツキは全測定値中の最大値と最小値の差で表す。

(2) 平均一次粒子径の測定法

フィルム表面から約50nmの深さを電子線を用いて削り、次いで表面走査型電子顕微鏡（SEM）で観察する。ここで一次粒子100個以上についてSEM写真から粒子径を求め平均したものを平均一次粒子径とした。

(3) 表面の突起の測定法

得られたフィルムを4mm×4mmに切り出し、原子間力顕微鏡（セイコー電子工業（株）製 AFM（SPI-3800））を用いて30μm×30μm四方の表面突起を測定した。測定は5回行い、平均値を求めた後1

mm²当りに換算した。フィルムベース面から10nm以上、20nm以下の高さを有する突起個数（N1）、20nmを超えて50nm以下の高さを有する突起個数（N2）、50nmを超える高さを有する突起個数（N3）についてそれぞれ求めた。

【0047】(4) 粒子の単分散率

フィルム表面から約50nmの深さを電子線を用いて削り、次いで表面走査型電子顕微鏡（SEM）で観察する。この測定において、粒子の一次粒子総個数をA、このうちの単一粒子の個数をBとしたとき、 $((B/A) \times 100)$ で定義し、一次粒子数で1000個以上の粒子を数え単分散率を算出した。

(5) 単一粒子指数

上記(4)の測定において二次粒子（単一粒子を含む）の総個数をA、このうちの単一粒子の個数をBとしたとき、 (B/A) で定義し、一次粒子数で1000個以上の粒子を数え単一粒子指数を算出した。

(6) フィルム中の粒子含有量

アラミドのフィルム2gを白金皿に乗せ、空气中、電気炉で500℃、1日放置しアラミドを灰化した。この後、残渣について四ほう酸ナトリウム、炭酸カリウムナトリウム等のアルカリ溶液にて残渣中に含まれるシリカを溶解し、ICP法にて定量した。

(7) 磁気テープの電磁変換特性の測定法

JIS X 6129-1993に準じて、短波長での特性を把握するために、出力特性を4499.8ft/mmに規格を変更して測定した。

【0048】＜粒子分散体の調製＞

（粒子分散体1）触媒化成工業社製のコロイダルシリカS145P（シリカ40.5重量%）2.27Kgを0.1M酢酸44.56Kgで希釈した。蒸留水14Kgにシランカップリング剤N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン0.144Kgを混合した。上記のコロイダルシリカの0.1M酢酸分散水とシランカップリング剤水溶液を混合して表面処理を行なったコロイダルシリカ水を得た。

【0049】（粒子分散体2）触媒化成工業社製のコロイダルシリカS145P（40.5%）2.27Kgを蒸留水44.56Kgで希釈した。蒸留水14Kgにシランカップリング剤ジメチルジメトキシシラン0.144Kgを混合した。上記のコロイダルシリカ分散水とシランカップリング剤水溶液を混合し1時間100℃で還流を行なって表面処理を行なったコロイダルシリカ水を得た。

（粒子分散体3）触媒化成工業社製のコロイダルシリカS180P（40.5%）2.27Kgを蒸留水8.05Kgで希釈した。蒸留水5Kgにシランカップリング剤ジメチルジメトキシシラン0.05Kgを混合した。上記のコロイダルシリカ分散水とシランカップリング剤水溶液を混合し1時間100℃で還流を行なって表面処

理を行なったコロイダルシリカ水を得た。

（粒子分散体4）触媒化成工業社製のコロイダルシリカ S I 4 5 P（40.5%）2.27Kgを蒸留水58.56Kgで希釈した。

（粒子分散体5）触媒化成工業社製のコロイダルシリカ S I 4 5 P（40.5%）2.27Kgを蒸留水58.56Kgで希釈した。このコロイダルシリカ希釈水に東芝シリコン社製シランカップリング剤0.144Kgを混合し、攪拌した。

【0050】

【実施例1】0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで予め濾過した100%硫酸（金属含有率1ppm）1000リットル（1830Kg）に対して上記粒子分散体1を10リットル添加し、ポリマー溶解用の硫酸とした。ゲル透過クロマトグラフで測定した数平均分子量に対する重量平均分子量の比が3.1であるポリパラフェニレンテレフタルアミド（PPTA）221Kg（ $\eta_{inh}=6$ ）を、上記のポリマー溶解用硫酸に溶解及び減圧下脱気し、3μmの大きさの粒子を80%以上除去するフィルターで濾過した後、ダイから吐出して2.4のドラフトがかかるようにエンドレスベルト上にキャストした。キャストしたポリマーの硫酸溶液はベルト上で加熱と同時に吸湿処理して、該ポリマー溶液を液晶相から等方相に相変換した後、15℃の50%硫酸中にて凝固させ、その後、中和、水洗し、長さ方向に1.05倍の延伸を施した後クリップテンターにより1.1倍に横延伸し次に定長状態を保ちつつ150℃で熱風乾燥し、次いで400℃で緊張熱処理した後、最後に210℃にて弛緩熱処理してロール上に巻き上げた。得られたフィルムから4mm四方を切り出し、原子間力顕微鏡（AFM）にて得られたフィルムの10nm以上、20nm以下の突起個数（N₁）を測定したところ1.38×10⁶個/mm²で、20nmを超えて、50nm以下の突起個数（N₂）は8.2×10⁴個/mm²、50nmを超える突起個数（N₃）は1.11×10³個/mm²であった。含有粒子の平均一次粒子径は45nm、単分散率は48%、単一粒子指数は0.70であった。また、フィルム中におけるシリカ含有量は0.06重量%で、初期仕込み濃度がフィルム中においてもそのまま保たれた。

【0051】

【実施例2】10リットルの粒子分散体1を硫酸中に分散して5日間放置した後にポリマーを溶解して成膜した以外は実施例1と同様に行なった。得られたフィルムから4mm四方を切り出し、AFMにて得られたフィルムの10nm以上、20nm以下の突起個数（N₁）を測定したところ1.38×10⁶個/mm²で、20nmを超えて、50nm以下の突起個数（N₂）は8.2×10⁴個/mm²、50nmを超える突起個数（N₃）は1.11×10³個/mm²であった。含有粒子の平均一

次粒径は45nm、単分散率は48%、単一粒子指数は0.70、フィルム中におけるシリカ含有量は0.06重量%であり、表面処理を行うことにより硫酸中でシリカ分散状態は安定で凝集が経時的に進行するものではないことが分かった。

【0052】

【実施例3】粒子分散体を15リットルの粒子分散体1に変更した以外は実施例1と同様に行なった。得られたフィルムから4mm四方を切り出し、AFMにて得られたフィルムの10nm以上、20nm以下の突起個数（N₁）を測定したところ2.13×10⁶個/mm²で、20nmを超えて、50nm以下の突起個数（N₂）は1.1×10⁵個/mm²、50nmを超える突起個数（N₃）は1.11×10³個/mm²であった。含有粒子の平均一次粒径は45nm、単分散率は47%、単一粒子指数は0.70であり、硫酸中での粒子濃度と単分散率は関係がないことが分かった。また、フィルム中におけるシリカ含有量は0.09重量%であった。

【0053】

【実施例4】粒子分散体を10リットルの粒子分散体2に変更した以外は実施例1と同様に行なった。得られたフィルムから4mm四方を切り出し、AFMにて得られたフィルムの10nm以上、20nm以下の突起個数（N₁）を測定したところ1.38×10⁶個/mm²で、20nmを超えて、50nm以下の突起個数（N₂）は8.2×10⁴個/mm²、50nmを超える突起個数（N₃）は1.11×10³個/mm²であった。含有粒子の平均一次粒径は45nm、単分散率は48%、単一粒子指数は0.70であった。また、フィルム中におけるシリカ含有量は0.06重量%であった。

【0054】

【実施例5】粒子分散体を10リットルの粒子分散体3に変更した以外は実施例1と同様に行なった。得られたフィルムから4mm四方を切り出し、AFMにて得られたフィルムの10nm以上、20nm以下の突起個数（N₁）を測定したところ1.00×10⁶個/mm²で、20nmを超えて、50nm以下の突起個数（N₂）は6.0×10⁴個/mm²、50nmを超える突起個数（N₃）は1.11×10³個/mm²であった。含有粒子の平均一次粒径は80nm、単分散率は70%、単一粒子指数は0.85であった。また、フィルム中におけるシリカ含有量は0.27%であった。

【0055】

【実施例6】実施例1で得られたフィルムを用いてメタルパウダーを磁性層とする磁気テープを試作し、DVC-PRO規格のカートリッジに組み込んで磁気特性を測定したところ、市販のDVC-PRO規格のテープ対比で出力140%と優れたものであった。また、DVC-PROシステムに組み込んでの走行テストを1000時

間にわたって行ったが、テープの表面突起高さの変化は全く無く、磁気特性の低下も見られなかった。

【0056】

【比較例1】粒子分散体を10リットルの粒子分散体4に変更した以外は実施例1と同様に行なった。得られたフィルムから4mm四方を切り出し、AFMにて得られたフィルムの10nm以上、20nm以下の突起個数(N₁)を測定したところ1.5×10⁵個/mm²で、20nmを超えて、50nm以下の突起個数(N₂)は8.6×10⁴個/mm²、50nmを超える突起個数(N₃)は1.66×10⁴個/mm²であった。含有粒子の平均一次粒径は45nm、単分散率は9%、単一粒子指数は0.30であった。また、フィルム中におけるシリカ含有量は0.06重量%であった。

【0057】

【比較例2】10リットルの粒子分散体5を硫酸中に分散した以外は実施例1と同様に行なった。得られたフィルムから4mm四方を切り出し、AFMにて得られたフィルムの10nm以上、20nm以下の突起個数(N₁)を測定したところ2.18×10⁵個/mm²で、20nmを超えて、50nm以下の突起個数(N₂)は8.6×10⁴個/mm²、50nmを超える突起個数(N₃)は1.66×10⁴個/mm²であった。含有粒子の平均一次粒径は45nm、単分散率は15%、単一粒子指数は0.33であり、単にコロイダルシリカとシランカップリング剤を水中で混合したものをを用いてはフィルム中で高度の分散は達成されず、フィルム表面の10~20nmに主に突起を形成することはできなかった。

【0058】

10

20

30

【比較例3】10リットルの粒子分散体5を硫酸中に分散して5日間放置した後にポリマーを溶解して成膜した以外は比較例2と同様に行なった。得られたフィルムから4mm四方を切り出し、AFMにて得られたフィルムの10nm以上、20nm以下の突起個数(N₁)を測定したところ1.5×10⁵個/mm²で、20nmを超えて、50nm以下の突起個数(N₂)は8.6×10⁴個/mm²、50nmを超える突起個数(N₃)は1.36×10⁴個/mm²であった。含有粒子の平均一次粒径は45nm、単分散率は9%、単一粒子指数は0.30であり、単にコロイダルシリカとシランカップリング剤を水中で混合したものをを用いてはフィルム中で高度の分散は達成されないばかりか硫酸中で経時的に凝集が進行し、安定したフィルム表面を作りえないことが分かった。

【0059】

【比較例4】比較例1で得られたフィルムを用いてメタルパウダーを磁性層とする磁気テープを試作し、DVC-PRO規格のカートリッジに組み込んで磁気特性を測定したところ、市販のDVC-PRO規格のテープ対比で出力70%と小さく、また、DVC-PROシステムに組み込んだでの走行テストを1000時間にわたって行ったところ、テープの表面突起高さは著しく変化し、走行安定性において安定しなかった。

【0060】

【発明の効果】本発明のアラミドフィルムは、磁気記録媒体のベースフィルムとして用いたとき、良好な電磁変換特性と走行安定性が達成することを可能にすることから、産業上、大いに有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テープ(参考)

G 1 1 B 5/733

G 1 1 B 5/733

// B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

F ターム(参考) 4F071 AA56 AB18 AB21 AB26 AD02
AD06 AE17 AH14 BA02 BB02
BC01 BC14 BC15
4F205 AA30 AB11 AG01 GA07 GB02
GC07 GF02 GF24
4J002 CL061 DA036 DE106 DE136
DE146 DE236 DG046 DJ006
DJ016 FB096 FD016 GS01
5D006 CB03 CB06 CB07